

CLIPPEDIMAGE= JP359073413A

PAT-NO: JP359073413A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59073413 A

TITLE: INSULATING MATERIAL OF THIN FILM AND ITS PREPARATION

PUBN-DATE: April 25, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKEI, KOJI

IWATA, TSUNEKAZU

IGARASHI, MASARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57181340

APPL-DATE: October 18, 1982

INT-CL\_(IPC): C01B021/068; H01B003/02 ; B01J019/08 ; H01L021/318  
US-CL-CURRENT: 204/192.11

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare an insulating material of thin film of silicon nitride having denseness and electrical insulating properties on a substrate, by using a mixed gas of an inert gas and nitrogen, by carrying out sputtering deposition of silicon on a substrate by ionic beam.

CONSTITUTION: A mixed gas of an inert gas such as Ar, etc. and a nitrogen-containing gas such as nitrogen gas or ammonia gas is introduced from the gas bomb 6 through the gas flow rate regulator 5 and the pipe 4 to the vacuum container 1 evacuated by the vacuum pump 2, and sputtering is carried out by irradiating the target 7 consisting of silicon or silicon nitride with ionic beam from the ionic beam generator 3 set in the container 1. Consequently, the target is irradiated with nitrogen ion or an ion of an nitrogen atom-containing gas, to form an insulating material of thin film consisting of substantially amorphous silicon nitride having 40&sim;90wt% Si atom and

10&sim;60wt% nitrogen  
atom on the substrate 8.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開  
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭59—73413

⑯ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑮ 公開 昭和59年(1984)4月25日
C 01 B 21/068		7508—4G	
H 01 B 3/02		6843—5E	発明の数 3
// B 01 J 19/08		6542—4G	審査請求 未請求
H 01 L 21/318		7739—5F	

(全 5 頁)

④ 薄膜状絶縁材とその製造方法

⑩ 特 願 昭57—181340  
 ⑪ 出 願 昭57(1982)10月18日  
 ⑫ 発明者 武井弘次  
     茨城県那珂郡東海村大字白方字  
     白根162番地日本電信電話公社  
     茨城電気通信研究所内  
 ⑬ 発明者 岩田恒和

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
 白根162番地日本電信電話公社  
 茨城電気通信研究所内  
 ⑭ 発明者 五十嵐賢  
     茨城県那珂郡東海村大字白方字  
     白根162番地日本電信電話公社  
     茨城電気通信研究所内  
 ⑮ 出願人 日本電信電話公社  
 ⑯ 代理人 弁理士 中村純之助

明細書

1. 発明の名称 薄膜状絶縁材とその製造方法
2. 専許請求の範囲

(1) 実質的に無定形な窒化硅素からなる薄膜状絶縁材において、該絶縁材中の硅素の原子百分率が90%以下で、かつ、40%以上の範囲にあり、窒素の原子百分率が10%以上で、かつ、60%以下の範囲にある(ただし、前記百分率は前記絶縁材中の硅素と窒素の原子の総数に基づくものである)ことを特徴とする薄膜状絶縁材。

(2) 不活性ガスと窒素ガスとの混合ガス、もしくは、不活性ガスとアンモニアガス等の窒素原子を含むガスとの混合ガスを使用するイオンビーム・スパッタリング堆積法により、基体上に実質的に無定形な窒化硅素膜を生成する工程を含むことを特徴とする薄膜状絶縁材の製造方法。

(3) 不活性ガスを使用するイオンビーム・スパッタリングにより基体上に実質的に無定形な窒化硅素膜を堆積すると同時に該基体上に窒素イオン

もしくはアンモニアガス等の窒素原子を含むガス状化合物のイオンからなる荷電粒子ビームを照射することにより該基体上に実質的に無定形な窒化硅素膜を生成する工程を含むことを特徴とする薄膜状絶縁材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は窒化硅素とその製造方法に関するもので、より具体的には、特に半導体素子およびその集積回路、もしくはジオセフソン素子およびその集積回路を構成する絶縁材として使用するのに好適な無定形(非晶性)窒化硅素絶縁膜とその製造方法に関するものである。

従来、薄膜状窒化硅素は半導体素子製造への応用、つまり、拡散マスク、あるいはMIS素子の絶縁膜として使用されてきた。また、かかる薄膜状窒化硅素の製造方法として、熱窒化法、CVD法、あるいはプラズマ・スパッタ法が用いられてきた。しかし、窒化硅素薄膜の製造温度は、熱窒化法の場合約1000°C以上、またCVD法の場合約700°C以上と極めて高温であるため、耐熱性の

ない基板上には塗化硅素薄膜を形成できないという欠点を有していた。一方、プラズマCVD法およびプラズマ・スパッタ法の場合には、製造温度を室温に保持しても塗化硅素薄膜を製造することができ、耐熱性のない基板上に塗化硅素薄膜を形成できる。そのため、この手法は、例えば、LSIのバッファーション膜形成などに適用可能である。しかし、同手法により製造される塗化硅素薄膜は、その膜形成条件によって膜質が大きく変化するため、条件の最適化が難かしいこと、また、膜の緻密性に難点があり、たとえば膜厚が約10 nm以下の薄い膜においては、ビンホール等の存在により電気絶縁性が低下するといった欠点を有していた。

本発明の目的は、これらの欠点を除去し、耐熱性のない基板上に緻密、かつ、電気絶縁性の良好な塗化硅素薄膜を形成することにある。

このような目的を達成するために、本発明においては、不活性ガスを使用するイオンビームによる基板上への硅素のスパッタリング堆積と同時に該基板上への塗素イオンまたは塗素原子を含むガ

るが、ガラス基板等の他の絶縁体基板、金属基板、半導体基板、あるいは有機高分子材基板であってもよい。

次に、上記装置を動作させるには、まず、真空容器1の内部を真空排気ポンプ2により排気する。しかる後、ガス流量調節装置5を操作し、所定量のガスをイオンビーム発生装置3に連続供給する。ここで、ガスの所定量とは、たとえば、排気速度が毎秒約100 lの能力をもつ真空排気ポンプを用いた場合、毎分約5 cm<sup>3</sup>程度を上限とする値である。次に、イオンビーム発生装置3を作動させることにより、供給ガスのイオンビームがターゲット7の面上に照射され、ターゲット7を構成する材料(硅素)がスパッタリング効果により原子状となって飛散し、その一部がターゲット7と対向する基板8の面上に付着する。これと同時に、供給ガスのイオンビーム中に含まれる塗素イオンもしくはアンモニアイオン等の塗素原子を含有するイオンの一部が基板8の面上に到達するので、塗素イオンの場合は、 $Si + \frac{1}{2} x N_2^+ + xe^- \rightarrow SiN_x$

ズのイオンの照射を行なうことにより、該基体上に実質的に無定形な塗化硅素膜を生成するようになしたものである。

以下に本発明を実施例によって詳細に説明する。

#### 実施例 1.

第1図は本発明の一実施例に用いる無定形塗化硅素膜製造装置の説明図である。図において、1は真空容器、2は真空排気ポンプ、3はイオンビーム発生装置、4はガス導入管、5はガス流量調節装置、6はガスピンドル、7はターゲット、8は基板である。

本実施例においては、ガスピンドル6に内蔵されるガスは、アルゴンガスと塗素ガスの混合ガス、もしくはアルゴンガスとアンモニアガス等の塗素原子を含有するガスの混合ガスであるが、アルゴンガスのかわりにキセノンあるいはクリプトン等の他の不活性ガスを用いてもよい。また、ターゲット7は純度99.999%の硅素板であるが、かわりに塗化硅素板(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>板)を用いてもよい。また、基板8は熱酸化シリコンウエーハー基板であ

また、アンモニアイオンの場合は、 $Si + xNH_3^+ + xe^- \rightarrow SiN_x + \frac{3}{2}xH_2$ なる化学反応式で代表的に示されるように、基板8の面上には塗化硅素が生成、堆積する。

本発明は、このような製造方法であるから、従来のプラズマCVD法あるいはプラズマ・スパッタリング法では放電が持続しないために膜堆積が困難となる約 $1 \times 10^{-1}$ Pa以下の圧力においても容易に塗化硅素膜を製造できる。その結果としては、基板8に飛来する硅素原子が飛行中に残留ガスと衝突する回数が減少し、それに伴なう硅素原子の運動エネルギーの低下が抑止される。そのため、数eV以上の高い運動エネルギーを持つ硅素原子が基板上に到達し、膜の緻密化が促進される。このことにより、約 $1 \times 10^{-1}$ Pa以上の圧力において製造される塗化硅素膜よりもさらに緻密な膜が形成される。

以下に、上記した製造方法による無定形塗化硅素からなる絶縁膜の製造例について説明する。

(1) 上記した製造方法において、アルゴンと

窒素の体積混合比が 10 対 1 の混合ガスを用い、イオンビーム発生装置 3 におけるイオンビームの加速電圧を 5 kV とし、製造圧力を  $2 \times 10^{-1}$  Pa に、また、基板温度を 50 ℃ に設定して、200 分間、スパッタリング堆積を行なったところ、基板 8 上に厚さが約 30 nm の非晶状窒化硅素膜が生成した。この膜中に含まれる硅素および窒素の原子百分率は、それぞれ約 95 % および約 5 % であった。この膜の色調は透明であり、電気抵抗率は少なくとも  $10^6$  Ω · cm 以上であった。

(2) アルゴンと窒素ガスの体積混合比が 5 対 1 である点を除いて、製造例(1)と同一条件で窒化硅素膜を製造した。基板上に厚さが約 30 nm の非晶状窒化硅素膜が形成された。この膜中に含まれる硅素および窒素の原子百分率は、それぞれ約 90 % および約 10 % であった。この膜の色調はほとんど透明であり、製造例(1)で見られたような金属光沢は見られない。また、電気抵抗率は約  $10^3$  Ω · cm であった。

(3) アルゴンと窒素ガスの体積混合比が 2 対

い場合には、その電気抵抗率が窒素を含有しない非晶状硅素膜の電気抵抗率と同程度であって、絶縁膜としては不適当であることを示している。さらに、前記膜中の窒素の原子百分率が約 10 % 以上の場合は、その電気抵抗率は、窒素を含有しない非晶状硅素膜の電気抵抗率の少なくとも約 100 倍以上であり、窒素の原子百分率が化学量論組成の窒化硅素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) における 57 % に満たないものであっても、絶縁膜として機能しうることを示している。

また、製造例(4)は、膜厚が約 3 nm と極めて薄い窒化硅素膜においてすら、ピンホールのない緻密な絶縁膜が実現されたことを如実に示したものであり、従来の手法をもって、これを実現することは極めて困難であったことから、本発明の有効性が示されている。

本発明の有効性は、上記した点に止まらず、品質の一定した窒化硅素膜が製造される点にも現われている。これは、膜製造中の圧力を約  $10^{-1}$  Pa 以下に保持することにより、堆積膜中に取り込ま

1 である点を除いて、製造例(1)と同一条件で窒化硅素膜を製造した。基板 8 上には厚さが約 30 nm の非晶状窒化硅素膜が形成された。この膜中に含まれる硅素および窒素の原子百分率は、それぞれ、約 80 % および約 20 % であった。この膜の色調は透明であり、電気抵抗率は少なくとも  $10^6$  Ω · cm 以上であった。

(4) スパッタリング堆積時間が 20 分であること、および基板上にあらかじめ金属層(ニオブ層)を形成しておくことを除いては、上記製造例(3)と同一条件で窒化硅素膜を製造した。上記金属層上には厚さ約 3 nm の窒化硅素膜が形成された。さらに、この膜の上に金属層(ニオブ層)を蒸着法により形成し、約  $1000 \mu\text{m}^2$  の面積をもつ MIM 接合(金属層、絶縁体層、金属層の順に積層されてなる接合)を作製したところ、接合抵抗値は  $10^5$  Ω 以上を示し、金属層間の短絡は生じないことが確認された。

上記の製造例(1)、(2)、(3)によれば、窒化硅素膜中の窒素の原子百分率が約 10 % に満たな

れる不純物を低減させることができるので、膜品質のはらつきが減少するためである。

#### 実施例 2.

第 2 図は本発明の他の実施例に用いる無定形窒化硅素膜製造装置の説明図である。図において、記号 1 ~ 8 は第 1 図の場合と同じものを示す。9 は第 2 のイオンビーム発生装置、10 は第 2 のガス導入管、11 は第 2 のガス流量調節装置、12 は第 2 のガスピンドルである。ここで、第 1 のガスピンドル 6 に内蔵されるガスはアルゴンガスであるが、キセノンやクリプトン等の他の不活性ガスであってもよい。また、第 2 のガスピンドル 12 に内蔵されるガスは窒素ガスであるが、アンモニアガス等の窒素原子を含む他種のガスであってもよい。また、ターゲット 7 は純度 99.999 % の硅素板であるが、窒化硅素板 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  板) であってもよい。また、基板 8 は熱処理シリコンウェハー基板であるが、ガラス基板等の他の絶縁体基板、金属基板、半導体基板、あるいは有機高分子材基板であってもよい。

次に、この装置を動作させるには、まず、真空容器1の内部を真空排気ポンプ2により排気する。しかる後、第1のガス流量調節装置5を操作し、所定量のガスを第1のイオンビーム発生装置3に連続供給する。ここで、ガスの所定量とは、たとえば、真空排気ポンプ2の排気速度が毎秒約100 lである場合、毎分約5 cm<sup>3</sup>程度を上限とする値である。また、第2のガス流量調節装置11を操作し、所定量のガスを第2のイオンビーム発生装置9に連続供給する。この場合のガス供給量は、たとえば、真空排気ポンプ2の排気速度が毎秒約100 lである場合、毎分約5 cm<sup>3</sup>程度を上限とする値である。次に、第1のイオンビーム発生装置3および第2のイオンビーム発生装置9を同時に作動させることにより、アルゴンガスのイオンビームがターゲット7の面上に照射され、ターゲット7を構成する材料（硅素）がスパッタリング効果により原子状となって飛散し、その一部がターゲット7と対向する基板8の面上に付着する。これと同時に、第2のイオンビーム発生装置9で

発生した窒素ガスのイオンビームが基板8の面上に照射され、基板8の面上に窒化硅素が生成、堆積する。

このような製造方法であるから、実施例1で説明した効果に加えて、イオン化、かつ、加速された活性な窒素分子を基板面上に輸送できるので、実施例1の場合よりもさらに低い圧力で窒素含有量の大きい窒化硅素膜を製造できる。その結果として、より緻密で、かつ、より電気絶縁性の良好な窒化硅素膜が得られる。

以下に上記の方法を用いた窒化硅素膜の他の製造例を示す。

上記した製造方法において、アルゴンガス供給量と窒素ガス供給量の比率を5:1とし、製造圧力を8×10<sup>-3</sup> Paとし、第1のイオンビーム発生装置3におけるイオンビームの加速電圧を5 kVとし、第2のイオンビーム発生装置9における加速電圧を800 Vとし、基板温度を50°Cに設定し、200分間、装置を動作させたところ、厚さが約20 nmの非晶状窒化硅素膜が形成された。この膜

中に含まれる硅素および窒素の原子百分率は、それぞれ、60%および40%であり、実施例1の場合よりもさらに窒素含有量の大きな窒化硅素膜が形成されたことは明らかである。また、この膜の電気抵抗率は少なくとも10<sup>6</sup> Ω·cm以上であって、良好な電気絶縁性をもつことが示された。なお、膜中の窒素量が原子百分率で40%をこえると安定な窒化硅素膜は得られない。

以上説明したように、本発明を用いると、緻密な窒化硅素膜を低温に保持した物質の表面に形成できるので、たとえば、耐熱性のない半導体素子やLSIの保護膜として、あるいは、素子製造プロセスにおいて拡散マスクとして、これを利用できるという利点がある。

さらに、本発明により製造される窒化硅素膜はその厚さが数nmであっても、ピンホールのない緻密なものであるから、MOS素子用窒化膜として、あるいはトンネル型ジオセフソン素子のバリヤ膜としても好適なものである。

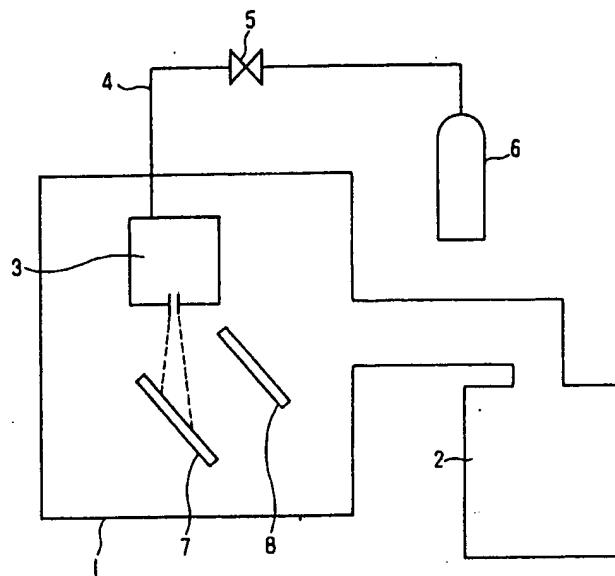
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、それぞれ、本発明の実施に用いる窒化硅素膜製造装置の説明図である。図において、

- 1…真空容器
- 2…真空排気ポンプ
- 3、9…イオンビーム発生装置
- 4、10…ガス導入管
- 5、11…ガス流量調節装置
- 6、12…ガスピンドル
- 7…ターゲット
- 8…基板

特許出願人 日本電信電話公社  
代理人弁理士 中村純之助

部 1 図



部 2 図

